

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
31. OKTOBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 951 524

KLASSE 22a GRUPPE 1

INTERNAT. KLASSE C 09b

F 15807 IV b / 22a

Dr. Edgar Enders, Leverkusen-Bayerwerk,
und Dr. Dr. h. c. Dr. E. h. Otto Bayer, Leverkusen-Bayerwerk
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 30. September 1954 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 3. Mai 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Oktober 1956

Es wurde gefunden, daß man zu neuen wert-
vollen Azofarbstoffen gelangt, wenn man aro-
matische Amine, Diamine oder Aminoazoverbin-
dungen, die metallisierbare Gruppen enthalten, di-
azotiert und mit 2,6-Dioxyppyridin-4-carbonsäure
(Citracinsäure) oder einem funktionellen Derivat
derselben kuppelt und die erhaltenen Farbstoffe
gegebenenfalls auf der Faser oder in Substanz mit
metallabgebenden Mitteln behandelt.

Aromatische Amine, die metallisierbare Gruppen
enthalten und sich als Ausgangsmaterial für das
vorliegende Verfahren eignen, sind z. B. o-Amido-
phenole und -Amidonaphthole mit und ohne lös-
lichmachenden Gruppen. So kommen u. a. folgende
aromatische Amine in Frage: 1-Amino-2-oxy-
benzol-5-sulfonsäure, 5-Nitro-1-amino-2-oxybenzol-

3-sulfonsäure, 3-Nitro-1-amino-2-oxybenzol-5-sul-
fonsäure, 5-Chlor-1-amino-2-oxybenzol-3-sulfon-
säure, 3-Chlor-1-amino-2-oxybenzol-5-sulfonsäure,
4-Nitro-1-amino-2-oxybenzol-5-sulfonsäure, 2a
5-Methyl-1-amino-2-oxybenzol-3-sulfonsäure,
5-Nitro-1-amino-2-oxybenzol, 4-Nitro-1-amino-
2-oxybenzol, 5-Chlor-1-amino-2-oxybenzol, 3,5-Di-
chlor-1-amino-2-oxybenzol, 3,5-Dinitro-1-amino-
2-oxybenzol, 3-Nitro-5-chlor-1-amino-2-oxybenzol, 25
5-Nitro-3-chlor-1-amino-2-oxybenzol, 1-Amino-
2-oxybenzol-5-sulfamid, 1-Amino-2-oxybenzol-
5-sulfodimethylamid, 1-Amino-2-oxybenzol-5-sulf-
anilid, 1-Amino-2-oxybenzol-5-phenylsulfon,
3-Nitro-1-amino-2-oxybenzol-5-sulfamid, 1-Amino- 30
2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, 6-Nitro-1-amino-
2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, 4,4'-Diamino-

3, 3'-dioxydiphenyl, 4, 4'-Diamino-3, 3'-dioxydiphenylsulfon.

Weiterhin können als aromatische Amine mit metallisierbaren Gruppen o-Aminobenzolcarbonsäuren benutzt werden, z. B. 1-Aminobenzol-2-carbonsäure, 4-Nitro-1-aminobenzol-2-carbonsäure, 4-Chlor-1-aminobenzol-2-carbonsäure, 4, 4'-Diamino-diphenylharnstoff-3, 3'-dicarbonsäure, 4, 4'-Diamino-diphenyl-3, 3'-dicarbonsäure.

Schließlich können als aromatische Amine, die metallisierbare Gruppen enthalten, auch 8-Amino-chinolin, 4-Amino-1-oxybenzol-2-carbonsäure, 4-Amino-4'-oxy-1, 1'-azobenzol-3'-carbonsäure und andere Amine, die eine Hydroxyl- und Carboxylgruppe in o-Stellung zueinander besitzen, Verwendung finden.

Funktionelle Derivate der 2, 6-Dioxy-pyridin-4-carbonsäure, die sich als Azokomponenten eignen, sind z. B. die Ester und die Amide dieser Säure.

Die Kupplung kann z. B. in der Weise ausgeführt werden, daß man eine wäßrige Lösung eines Diazoniumsalzes des aromatischen Amins oder gegebenenfalls auch die trockene Diazoverbindung mit einer wäßrigen Lösung von 2, 6-Dioxy-pyridin-4-carbonsäure oder eines ihrer funktionellen Derivate und Natronlauge vereinigt.

Die gemäß der Erfindung erhältlichen Farbstoffe können in Substanz oder auf der Faser in Metallkomplexverbindungen übergeführt werden, beispielsweise in ihre Kobalt-, Kupfer- oder Chromkomplexverbindungen. Sie eignen sich zum Färben und Bedrucken tierischer und pflanzlicher Fasern in gelben, roten, braunen bis violetten Tönen mit guten Echtheitseigenschaften. Die metallfreien Farbstoffe zeichnen sich gegenüber den metallfreien o, o'-Dioxyazofarbstoffen der französischen Patentschrift 942 500 durch verbesserte Naßechtheitseigenschaften und durch ein besseres Egalisiervermögen aus.

Beispiel 1

9,5 Gewichtsteile 1-Amino-2-oxybenzol-5-sulfo-dimethylamid werden in 100 Volumteilen Wasser, 10 Volumteilen konzentrierter Salzsäure bei 0 bis 5° mit 3 Gewichtsteilen Natriumnitrit in 10 Volumteilen Wasser diazotiert. Die Diazolösung vereinigt man bei 0 bis 5° mit einer Lösung von 7 Gewichtsteilen Citracinsäure in 100 Volumteilen Wasser und 12 Volumteilen 40%iger Natronlauge. Nach beendeter Kupplung wird der Ansatz auf 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht und abfiltriert. Er kann in bekannter Weise beispielsweise durch Erhitzen mit einer Lösung von Chromsalicylsäure in die Chromkomplexverbindung übergeführt werden. Diese färbt Wolle aus saurem Bad in gleichmäßigen gelbstichigroten Tönen von guten Echtheiten.

Beispiel 2

10 Gewichtsteile Anthranilsäure werden in 100 Volumteilen Wasser und 15 Volumteilen konzentrierter Salzsäure mit 5 Gewichtsteilen Na-

triumnitrit in 15 Volumteilen Wasser bei 0 bis 5° diazotiert. Die erhaltene Diazolösung vereinigt man mit einer Lösung von 11,5 Gewichtsteilen Citracinsäure in 120 Volumteilen Wasser und 16 Volumteilen 40%iger Natronlauge. Nach beendeter Kupplung wird der Ansatz auf 60 bis 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und Kochsalz zur Abscheidung gebracht, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in gleichmäßigen gelben Tönen von guter Lichtechtheit färbt.

Beispiel 3

6,8 Gewichtsteile Citracinsäure werden in 150 Volumteilen Wasser und 20 Volumteilen 40%iger Natronlauge gelöst und 11 Gewichtsteile trockene Diazoverbindung der 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure eingetragen. Nach beendeter Kupplung wird der Ansatz auf 60 bis 70° erhitzt, durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und Kochsalz der Farbstoff abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das Wolle nachchromiert in rotstichigen Brauntönen färbt. Verwendet man statt der oben angegebenen Diazoverbindung 13 Gewichtsteile der Diazoverbindung aus 6-Nitro-1-amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle nachchromiert in rotbraunen Tönen färbt, nach dem Monochromverfahren erhält man etwas gelbstichigere Brauntöne.

Beispiel 4

10 Gewichtsteile 5-Nitro-1-amino-2-oxybenzol-3-sulfonsäure werden unter Zusatz von 3 Gewichtsteilen Natriumnitrit in 100 Volumteilen Wasser und 5 Volumteilen 40%iger Natronlauge gelöst und zu einer Mischung von 100 Gewichtsteilen Eis und 20 Volumteilen konzentrierter Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Diazotierung vereinigt man mit einer Lösung von 7 Gewichtsteilen Citracinsäure in 100 Volumteilen Wasser und 20 Volumteilen 40%iger Natronlauge und rührt, bis die Kupplung beendet ist. Der Ansatz wird auf 60 bis 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und Kochsalz abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in ziegelroten Tönen färbt. Verwendet man statt des oben angegebenen Amins die entsprechende Menge an 3-Chlor-1-amino-2-oxybenzol-5-sulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle nachchromiert in blautichigroten Tönen färbt.

Beispiel 5

14,5 Gewichtsteile 4, 4'-Diaminodiphenylharnstoff-3, 3'-dicarbonsäure werden in 180 Volumteilen Wasser und 15 Volumteilen konzentrierter Salzsäure mit 6 Gewichtsteilen Natriumnitrit in 15 Volumteilen Wasser diazotiert. Nach beendeter Diazotierung vereinigt man mit einer Lösung von 13,5 Gewichtsteilen Citracinsäure in 200 Volumteilen Wasser und 20 Volumteilen 40%iger Natronlauge. Wenn keine Diazoverbindung mehr

nachweisbar ist, wird der Ansatz auf 60 bis 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in braunstichigorangen Tönen von guten Echtheiten färbt.

Beispiel 6

6,7 Gewichtsteile 5-Nitro-1-amino-2-oxybenzol werden in 100 Volumteilen Wasser und 10 Volumteilen konzentrierter Salzsäure mit 3 Gewichtsteilen Natriumnitrit in 10 Volumteilen Wasser diazotiert. Die Diazolösung vereinigt man mit 7 Gewichtsteilen Citracinsäure in 150 Volumteilen Wasser und 15 Volumteilen 40%iger Natronlauge. Nach beendeter Kupplung wird der Ansatz auf 60 bis 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Essigsäure und Kochsalz abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in rotbraunen Tönen von guter Lichtechtheit färbt. Verwendet man statt des oben angegebenen Amins die entsprechende Menge 3,5-Dinitro-1-amino-2-oxybenzol, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle nachchromiert ebenfalls in rotbraunen Tönen färbt.

Beispiel 7

9 Gewichtsteile Amino-hydrochinon-methylen-sulfonäther werden in 150 Volumteilen Wasser und 10 Volumteilen konzentrierter Salzsäure mit 3 Gewichtsteilen Natriumnitrit in 10 Volumteilen Wasser diazotiert. Die Diazolösung vereinigt man mit 7 Gewichtsteilen Citracinsäure in 100 Volumteilen Wasser und 13 Volumteilen 40%iger Natronlauge bei 5 bis 10°. Nach beendeter Kupplung wird auf 60 bis 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Man erhält ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in rotstichigvioletten Tönen von guten Echtheiten färbt.

Beispiel 8

10,5 Gewichtsteile 8-Aminochinolin werden in 150 Volumteilen Wasser und 20 Volumteilen konzentrierter Salzsäure mit 5 Gewichtsteilen Natrium-

nitrit in 15 Volumteilen Wasser diazotiert. Die Diazolösung vereinigt man mit 11,5 Gewichtsteilen Citracinsäure in 150 Volumteilen Wasser und 15 Volumteilen 40%iger Natronlauge. Nach beendeter Kupplung wird auf 70° erhitzt, der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, das Wolle nachchromiert in braunstichigen Orangetönen färbt.

Beispiel 9

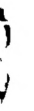
15 Gewichtsteile 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure und 4,3 Gewichtsteile Natriumnitrit werden mit 5 Volumteilen 40%iger Natronlauge in 250 Volumteilen Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 100 Gewichtsteilen Eis versetzt und mit 20 Volumteilen 25%iger Salzsäure angesäuert. Die Suspension der Diazoverbindung wird zu einer Lösung von 9,5 Gewichtsteilen Citracinsäure in 200 Volumteilen 15%iger Sodalösung und 10 Volumteilen 40%iger Natronlauge zugesetzt. Nach beendeter Kupplung wird das Gemisch auf 70 bis 80° erhitzt, der Farbstoff durch Abstumpfen mit Salzsäure zur Abscheidung gebracht, abgepresst und getrocknet. Er stellt ein braunes Pulver dar, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löst und im Chromdruck auf Baumwolle ein rotstichiges Braun von guten Echtheitseigenschaften liefert.

Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften erhält man bei Ersatz der Citracinsäure durch Citracinsäuremethylester oder Citracinsäureamid.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Amine, Diamine oder Aminoazoverbindungen, die metallisierbare Gruppen enthalten, diazotiert und mit 2,6-Dioxyppyridin-4-carbonsäure oder einem funktionellen Derivat derselben kuppelt und die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls auf der Faser oder in Substanz mit metallabgebenden Mitteln behandelt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 942 500.



2

1912

1913

1914